

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 770 640 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.1997 Patentblatt 1997/18

(51) Int. Cl.⁶: C08J 3/16

(21) Anmeldenummer: 96116679.0

(22) Anmeldetag: 17.10.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT
SE
(30) Priorität: 28.10.1995 DE 19540305
(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Pakusch, Joachim, Dr.
67065 Ludwigshafen (DE)
• Dieing, Reinhold, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)
• Tropsch, Jürgen, Dr.
67354 Römerberg (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von in wässrigem Medium redispersierbaren Polymerisatpulvern

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von in wässrigem Medium redispersierbaren Polymerisatpulvern durch Trocknung einer wässrigen Polymerisatdispersion, deren in wässrigem Medium dispergierte Polymerisatteilchen eine positive oder eine negative elektrische Oberflächenladung aufweisen, unter Zusatz eines wasserslöslichen Polyelektrolyten als Trocknungshilfsmittel, wobei die elektrische Ladung des Polyions zur elektrischen Oberflächenladung der dispergierten Polymerisatteilchen entgegengesetzt ist.

EP 0 770 640 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigem Medium redispergierbaren Polymerisatpulvern durch Trocknung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, deren in wäßrigem Medium dispergierte Polymerisatteilchen eine positive oder eine negative elektrische Oberflächenladung aufweisen, unter Zusatz eines Trocknungshilfsmittels.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die bei Ausübung des Verfahrens erhältlichen, in Wasser redispergierbaren, Polymerisatpulver und die Verwendung dieser Pulver (z.B. als Additiv in mineralischen Bindemitteln oder als Bindemittel von Kunstharz-Putzen) sowie zur Herstellung der Pulver erforderliche, Polyelektrolyt zugesetzte enthaltende, wäßrige Polymerisatdispersionen.

Wäßrige Polymerisatdispersionen (Latices) sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase in wäßrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehende Polymerisatknoten (sogenannte Polymerisatteilchen) in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der Durchmesser der Polymerisatteilchen liegt häufig im Bereich von 10 nm bis 1000 nm. Ebenso wie Polymeratlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels, weisen wäßrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wäßrigen Dispergiermediums das Potential zur Ausbildung von Polymeratfilmen auf, weshalb sie insbesondere als Bindemittel, Klebstoffe und Beschichtungsmittel Anwendung finden (besonders hervorzuheben ist ihre Verwendung als Bindemittel für Kunstharzputze oder hochpigmentierte Innenfarben).

Für die Eigenschaften wäßriger Polymerisatdispersionen von zentraler Bedeutung ist die Größe der in ihnen in disperser Verteilung enthaltenen Polymerisatteilchen. Insbesondere Eigenschaften wie die Viskosität der wäßrigen Polymerisatdispersion oder der Glanz ihrer Verfilmungen sind vom Durchmesser der dispergierten Polymerisatteilchen bzw., genauer, von der Durchmesserverteilung der dispergierten Polymerisatteilchen abhängig (Verfilmungen kleiner Polymerisatteilchen weisen bei identischem Polymerisat in der Regel einen höheren Glanz auf; eine breite Verteilung der Durchmesser bedingt in der Regel eine geringere Viskosität der wäßrigen Polymerisatdispersion; Dispersionen kleiner Polymerisatteilchen verfügen in der Regel über ein größeres Pigmentbindevermögen etc.).

Nachteilig an der Applikationsform "wäßrige Polymerisatdispersion" ist jedoch, daß ihr Herstellort in der Regel vom Gebrauchsplatz verschieden ist. Ihr Transport vom Herstellort zum Gebrauchsplatz impliziert jedoch neben dem Transport des letztlich den Polymeratfilm im wesentlichen alleine konstituierenden Polymerisats zusätzlich stets den Transport des überall leicht verfügbaren Dispergiermediums "Wasser". Auch können wäßrige Polymerisatdispersionen mineralischen Bindemitteln zum Zwecke deren Modifikation erst am Gebrauchsplatz zugesetzt werden, da diese ansonsten vor Gebrauch aushärten.

Eine wünschenswerte Erscheinungsform einer jeden wäßrigen Polymerisatdispersion ist daher diejenige ihres bei Zusatz von Wasser redispergierenden Polymerisats.

Prinzipiell sind bei Zusatz von Wasserredispergierbare Polymerisate durch Trocknung ihrer wäßrigen Polymerisatdispersionen zugänglich, wobei sie normalerweise in Pulverform anfallen. Beispiele für solche Trocknungsverfahren sind die Gefriertrocknung und die Sprühtröcknung. Letztere Methode, bei der die Polymerisatdispersion in einem Warmluftstrom versprüht und entwässert wird, ist insbesondere zweckmäßig zur Erzeugung großer Pulvermengen. Vorzugsweise werden die Trockenluft und die versprührte Dispersion dabei im Gleichstrom durch den Trockner geführt (vgl. z.B. EP-A 262 326 oder EP-A 407 889).

Während die Trocknung von Polymeratlösungen normalerweise vollständig reversibel ist, besteht ein Nachteil von durch Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen erzeugten Polymerisatpulvern darin, daß ihre Redispergierbarkeit bei Zusatz von Wasser in der Regel insofern nicht voll zu befriedigen vermag, als die bei der Redispergierung resultierende Polymerisatteilchendurchmesserverteilung in der Regel von derjenigen in der wäßrigen Ausgangsdispersion (Primärteilchendurchmesserverteilung) verschieden ist.

Dieser Sachverhalt führt daher, daß wäßrige Polymerisatdispersionen im Unterschied zu Polymeratlösungen keine thermodynamisch stabilen Systeme bilden. Vielmehr versucht das System, die Grenzfläche Polymerisat/Dispergiermedium durch Vereinigung von kleinen Primärteilchen zu größeren Sekundärteilchen (z.B. Stippen, Koagulat) zu verkleinern, was im Zustand der dispersen Verteilung im wäßrigen Medium durch Zusatz von Dispergiermitteln für längere Zeit verhindert werden kann.

Ganz allgemein ausgedrückt, handelt es sich bei Dispergiermitteln um solche Substanzen, die die Grenzfläche "dispergiertes Polymerisat/wäßriges Dispergiermedium" zu stabilisieren vermögen. In der Regel handelt es sich um in Wasser lösliche Substanzen, deren Gesamtmenge sich in zwei Gruppen unterteilen läßt: a) Schutzkolloide; b) Emulgatoren. Letztere lassen sich wiederum unterscheiden in: a) anionische Emulgatoren; b) kationische Emulgatoren; c) nichtionische Emulgatoren. Die stabilisierende Wirkung von Schutzkolloiden ist in erster Linie auf eine sterische und/oder elektrostatische Abschirmung der dispergierten Polymerisatpartikel zurückzuführen, deren Einhüllende das Schutzkolloid bildet. Es handelt sich in der Regel um solche Substanzen, deren relatives Molekulargewicht oberhalb von 1500 liegt. Sie können an die dispergierten Polymerisatpartikel sowohl chemisch als auch nur physikalisch gebunden sein.

Die stabilisierende Wirkung von Emulgatoren, deren relatives Molekulargewicht in der Regel < 1500 beträgt, ist dar-

auf zurückzuführen, daß sie infolge ihres amphiphilen Aufbaus (polarer Teil - unpolarer Teil) die Grenzflächenspannung der Grenzfläche Polymerisat/wäßriges Dispergiermedium zu reduzieren vermögen. Ist der polare Teil eine kationische Gruppe, spricht man von einem kationischen Emulgator. Handelt es sich bei dem polaren Teil um eine anionische Gruppe, handelt es sich um einen anionischen Emulgator. Im Fall eines nichtionischen polaren Teils spricht man von einem nichtionischen Emulgator. Im Unterschied zu Schutzkolloiden vermögen Emulgatoren in Wasser Micellen auszubilden. Sie sind ferner so beschaffen, daß sie bei Zusatz zu Wasser bei 25°C und 1 atm beim Erreichen der kritischen Micellbildungskonzentration dessen Oberflächenspannung in der Regel um wenigstens 25 % reduzieren. Als Gegenionen kommen bei anionischen Emulgatoren vor allem Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen und Ammoniumionen in Betracht. Bei kationischen Emulgatoren kommen vor allem das Hydroxidanion, Halogenidionen und NO_3^- in Betracht.

Die die disperse Phase von mittels kationischen Emulgatoren stabilisierten wäßrigen Polymerisatdispersionen bildenden Polymerisatteilchen weisen in entsprechender Weise eine positive Oberflächenladung auf. Mittels anionischer Emulgatoren stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersionen enthalten Polymerisatteilchen mit negativer Oberflächenladung. Ebenso wie die Schutzkolloide, können auch die Emulgatoren sowohl chemisch als auch nur physikalisch an die dispergierten Polymerisatpartikel gebunden sein. Selbstverständlich können Schutzkolloide und Emulgatoren auch in Kombination zur Stabilisierung wäßriger Polymerisatdispersionen eingesetzt werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Oberfläche von in wäßrigem Medium dispergierten Polymerisatpartikeln mit elektrischen Ladungen zu versehen, besteht darin, in das Polymerisat ionisierbare Bausteine einzubauen. Darunter werden z.B. chemische Verbindungen verstanden, die, wie z.B. α,β -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, durch Änderung des pH-Wertes des wäßrigen Dispergiermediums elektrische Ladungen auszubilden vermögen oder im Beisein von Wasser aus sich in Ionen dissoziieren. Handelt es sich bei der wäßrigen Polymerisatdispersion um eine solche, die durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren unmittelbar in disperser Verteilung befindlich erzeugt wird (Primärdispersion), kann die Oberfläche der dispergierten Polymerisatpartikel auch vom radikalischen Polymerisationsinitiator herrührende positive oder negative elektrische Ladungen aufweisen. Eine weitere Ladungsquelle bilden entsprechende Molekulargewichtsregler (vgl. dazu z.B. JP-A 7/53728). Bei einer Sekundärdispersion eines Polymerisats wird das dispergierte Polymerisat in der Regel in Lösung erzeugt (z.B. durch radikalische Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition) und nachträglich in eine wäßrige Polymerisatdispersion überführt. Auch hier kann durch in an sich bekannter Weise erfolgende Auswahl von Initiator, Regler und, beim Überführen, Dispergiermittel, die gewünschte elektrische Oberflächenladung erzeugt werden.

Ob die in disperser Verteilung befindlichen Polymerisatteilchen einer wäßrigen Polymerisatdispersion eine negative oder eine positive Oberflächenladung aufweisen, kann in an sich bekannter Weise durch Untersuchung ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit ermittelt werden. Die überwiegende Menge aller wäßrigen Polymerisatdispersionen weist Polymerisatpartikel mit anionischer Oberflächenladung auf (anionisch stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersion). Sie sind dem Fachmann ebenso bekannt wie kationisch stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersionen.

Im Rahmen der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen reicht nun aber die Trennwirkung der Dispergiermittel häufig nicht mehr aus und es kommt in bestimmtem Umfang zu irreversibler Sekundärteilchenbildung. D.h., die Sekundärteilchen bleiben bei der Redispergierung als solche erhalten und mindern die anwendungstechnischen Eigenschaften der im Rahmen der Redispergierung erhältlichen wäßrigen Polymerisatdispersion.

Es ist nun seit längerem bekannt, daß es Stoffe gibt, deren Zusatz zu wäßrigen Polymerisatdispersionen das Erscheinungsbild irreversibler Sekundärteilchenbildung beim Trocknen reduziert. Diese Stoffe werden unter dem Oberbegriff Trocknungshilfsmittel zusammengefaßt. Sie sind vielfach insbesondere als Sprühhilfsmittel bekannt, da die Sprühtrocknung in besonderem Ausmaß die Ausbildung irreversibler Sekundärteilchen promoviert. Gleichzeitig mindern sie in der Regel die Ausbildung von an der Trocknerwand haftendem Polymerbelag bei der Sprühtrocknung und bewirken so eine Erhöhung der Pulverausbeute.

Gemäß TIZ-Fachberichte, Vol. 109, No. 9, 1985, S. 698 ff. handelt es sich bei den bisher eingesetzten Trocknungshilfsmitteln um wasserlösliche Substanzen, die bei der Trocknung eine Matrix ausbilden, in die die wasserunlöslichen, von Dispergiermittel umgebenen Polymerisatprimärteilchen eingebettet werden. Die die Polymerisatprimärteilchen schützend umgebende Matrix wirkt einer irreversiblen Sekundärteilchenbildung entgegen. Es erfolgt so meist eine reversible Ausbildung von Sekundärteilchen (Agglomerate einer Größe von typisch 50 bis 250 μm), die zahlreiche, durch die Trocknungshilfsmittelmatrix voneinander getrennte, Polymerisatprimärteilchen umfassen. Beim Redispergieren mit Wasser löst sich die Matrix wieder auf und die ursprünglichen, von Dispergiermittel umgebenen, Polymerisatprimärteilchen werden im wesentlichen wieder erhalten. Den reversibel ausgebildeten Sekundärteilchen werden vielfach noch feinteilige Antiblockmittel wie feinteiliges Quarzpulver zugesetzt, die als Abstandhalter zwischen den redispergierbaren Agglomeraten fungieren und z.B. ihrem Zusammenbacken beim Lagern unter der Druckwirkung ihres Eigengewichtes entgegenwirken.

Die DE-AS 22 38 903 und die EP-A 576 844 empfehlen die Verwendung von Poly-N-Vinylpyrrolidon als ein solches Trocknungshilfsmittel. Die EP-A 78 449 empfiehlt Copolymerisate aus 20 bis 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 30 bis 80 Gew.-% Vinylacetat, wasserlösliche Alkali- und/oder Erdalkalialze eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kon-

EP 0 770 640 A2

densats sowie deren Gemische als Trocknungshilfsmittel. Die EP-A 601 518 empfiehlt für anionisch stabilisierte wäßrige Polyacrylatdispersionen die Verwendung von Polyvinylalkohol als Trocknungshilfsmittel. Polyvinylalkohol wird auch von U. Rietz in Chemie u. Technologie makromolekularer Stoffe (FH-Texte FH Aachen) 53 (1987) 85 als Trocknungshilfsmittel für wäßrige Polymerisatdispersionen empfohlen.

5 Die EP-A 467 103 betrifft die Herstellung von in wäßrigem Medium redispergierbaren Polymerisatpulvern durch Sprühtrocknung anionisch stabilisierter wäßriger Polymerisatdispersionen nach Zusatz eines Copolymerisats aus 50 bis 80 mol-% einer olefinisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure und 20 bis 50 mol-% eines C₃-bis C₁₂-Alkens und/oder Styrol als Trocknungshilfsmittel.

10 Die EP-A 629 650 empfiehlt die Verwendung von olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren einpolymerisiert enthaltenen Polymerisaten als Sprühhilfsmittel bei der Sprühtrocknung anionisch stabilisierter wäßriger Polymerisatdispersionen.

15 Nachteilig an den Trocknungshilfsmitteln des Standes der Technik ist jedoch, daß sie bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen nicht voll zu befriedigen vermögen. Insbesondere wird bei der Redispersierung in wäßrigem Medium die Durchmesserverteilung der Primärpolymersatteilchen in der Regel nicht mehr erreicht (vgl. z.B. TIZ-Fachberichte, Vol. 109, No. 9, 1985, S. 699). Einen Indikator für diesen Sachverhalt bildet die bei Filterung der wäßrigen Redispersierung im Filter verbleibende Menge an Koagulat.

20 Die JP-A 7/53728 betrifft ein Verfahren zur Sprühtrocknung von ionisch stabilisierten wäßrigen Polymerisatdispersionen nach Zusatz einer wäßrigen Dispersion von, eine zur Oberflächenladung der dispergierten Polymerisatteilchen entgegengesetzte Oberflächenladung aufweisenden, in Wasser nicht löslichen feinteiligen anorganischen Partikeln als Trocknungshilfsmittel. Die eine entgegengesetzte Oberflächenladung aufweisenden feinteiligen anorganischen Partikel adsorbieren elektrisch auf der Oberfläche der dispergierten Polymerisatteilchen und bilden so bei der Trocknung der wäßrigen Polymerisatdispersion eine sowohl als die Redispersierbarkeit fördernd beschriebene, als auch eine in erster Linie antistochiometrisch wirkende Schutzschicht. Während die antistochiometrische Wirkung beispielhaft belegt ist, gilt dies nicht für die Frage der Redispersierbarkeit. Nachteilig an der Verfahrensweise der JP-A 7/53728 ist, daß der Durchmesser der feinteiligen anorganischen Partikel zum Durchmesser der Polymerisatteilchen in einem bestimmten Verhältnis stehen muß. Dies bereitet insbesondere bei sehr feinteiligen zu trocknenden wäßrigen Polymerisatdispersionen sowie bei einer sehr breite Durchmesserverteilung aufweisenden wäßrigen Polymerisatdispersionen Probleme.

25 Die EP-A 262 326 betrifft ein spezielles Sprühtrocknungsverfahren für wäßrige Polymerisatdispersionen, das ohne Mitverwendung von Trocknungshilfsmitteln auszukommen versucht. Doch vermag auch diese Verfahrensweise hinsichtlich der Redispersierbarkeit des resultierenden Polymerisatpulvers nicht voll zu befriedigen.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigem Medium redispergierbaren Polymerisatpulvern durch Trocknung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, deren in wäßrigem Medium dispergierte Polymerisatteilchen eine positive oder eine negative elektrische Oberflächenladung aufweisen, unter Zusatz eines Trocknungshilfsmittels zur Verfügung zu stehen, das die Nachteile der Verfahren des Standes der Technik nicht aufweist.

35 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigem Medium redispergierbaren Polymerisatpulvern durch Trocknung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, deren in wäßrigem Medium dispergierte Polymerisatteilchen eine positive oder eine negative elektrische Oberflächenladung aufweisen, unter Zusatz eines Trocknungshilfsmittels ein Polyelektrolyt zugesetzt wird, der in seiner in ein Polyon und Gegenionen dissoziierten Form im wäßrigen Dispergiermedium löslich ist, wobei die elektrische Ladung des Polyions zu elektrischen Oberflächenladung der dispergierten Polymerisatteilchen entgegengesetzt ist.

40 Gemäß Römpf Chemie Lexikon PI-S, Thieme Verlag, 9. Auflage (1992), S. 3526, sollen hier unter dem Begriff Polyelektrolyt Polymerisate mit in wäßrigem Medium ionisch dissoziierbaren Gruppen, die Bestandteil oder Substituent der Polymerkette sein können, verstanden werden, wobei die Anzahl der ionisch dissoziierbaren Gruppen so groß ist, daß die Polymerisate in der dissozierten Form in Wasser vollständig löslich sind. D.h., ein Polyelektrolyt dissoziert in wäßrigem Medium in ein Polyon und die entsprechenden Gegenionen. Im wesentlichen unterscheidet man zwei Gruppen von Polyelektrolyten, nämlich Polysäuren und Polybasen. Aus Polysäuren entstehen bei der Dissoziation unter Abspaltung von Protonen Polyanionen. Durch Zusatz von Basen ins wäßrige Medium kann die Dissoziation von 45 Polysäuren in wäßrigem Medium gefördert werden. Dabei entstehen wäßrige Lösungen von Polysäuresalzen. D.h., typische Gegenionen von Polyanionen sind die Alkalimetallionen (Na⁺, K⁺, Li⁺, Rb⁺, Cs⁺), Erdalkalimetallionen (z.B. Ca²⁺, Mg²⁺), das H⁺, das NH₄⁺ sowie die Ammoniumionen von von NH₃ verschiedenen Stickstoffbasen (Aminen).

50 Polybasen enthalten als prä-ionische Gruppen z.B. solche, die in der Lage sind, durch Reaktionen mit Säuren unter Salzbildung Protonen auf zunehmen. Eine mögliche Alternative zur Protonierung bildet die Alkylierung. Typische Gegenionen von dabei resultierenden Polycationen sind die Halogenidionen (Cl[−], Br[−], J[−]), CO₃^{2−}, SO₄^{2−}, CH₃-OSO₃[−] und CH₃-CH₂-OSO₃[−]. Polycationen (Kationen und Anionen) können sowohl anorganische als auch organische Polymere sein. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Polyelektrolyte auf Basis von organischen Polymeren. Das zahlenmittlere Molekulargewicht von erfindungsgemäß geeigneten Polyelektrolyten kann z.B. 1000 bis 3 · 10⁶ und mehr, aber auch 2000 bis 5 · 10⁵ oder 5000 bis 10⁵ oder 7500 bis 50000 oder 10000 bis 25000 betragen.

EP 0 770 640 A2

Polyelektrolyte und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. US-A 3 205 187, US-A 4 038 233, EP-A 246 580, EP-A 544 158, EP-A 629 650, EP-A 467 103, Oosawa, Polyelectrolytes, New York: Marcel Dekker 1971, etc.).

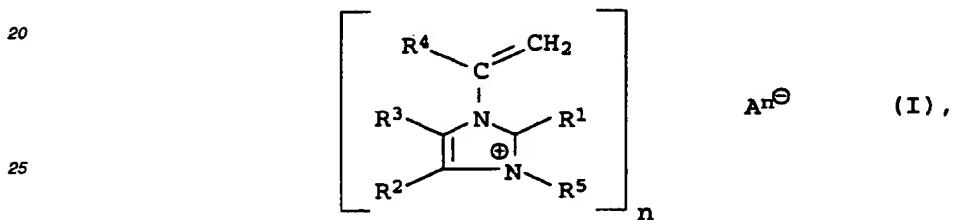
Ihre Löslichkeit in Wasser liegt bei 25°C und 1 atm in der Regel bei ≥ 1 g pro 100 g Wasser, häufig bei ≥ 10 g pro 5 100 g Wasser und oft bei Werten ≥ 25 g pro 100 g Wasser.

In besonders einfacher Weise sind erfahrungsgemäß zu verwendende Polyelektrolyte durch radikalische Polymerisation von wenigstens einer ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren erhältlich. Wesentlich ist lediglich, daß wenigstens ein Teil der zu polymerisierenden Monomeren in wäßrigem Medium ionisch dissoziierbare Gruppen aufweist. In der Regel beträgt der Anteil der zu polymerisierenden Monomeren die in wäßrigem Medium 10 ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, wenigstens 5 Gew.-%. Häufig beträgt dieser Anteil, in entsprechender Weise bezogen, wenigstens 10, oder wenigstens 20, oder wenigstens 40, vielfach wenigstens 60, oft wenigstens 80, aber auch 90 bis 100 Gew.-%.

Für polykationische Polyelektrolyte kommen dabei als in wäßrigem Medium ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisende Monomere insbesondere solche in Betracht, die einen vierbindigen Stickstoff aufweisen (Quartärsalze).

15 Beispielhaft aufgeführt seien:

- Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

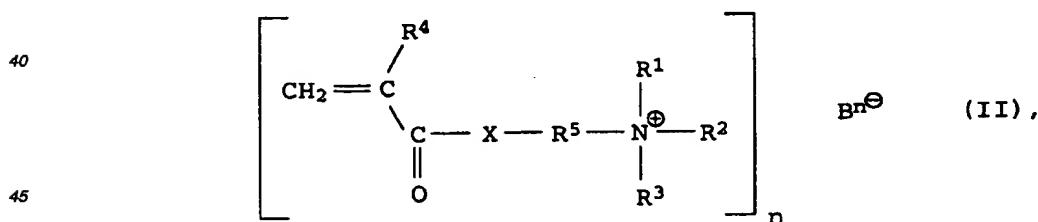


30 mit

$A^{n\ominus}$ = Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , $SO_4^{2\ominus}$, $CO_3^{2\ominus}$, $CH_3-OSO_3^\ominus$ oder $CH_3-CH_2-OSO_3^\ominus$,
 R¹ bis R⁵ = unabhängig voneinander C₁- bis C₂₀-Alkyl, Benzyl oder H und
 n = 1 oder 2,

35

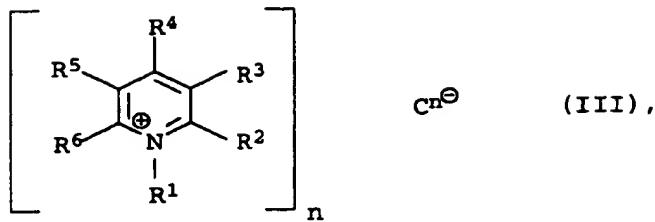
- Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



50 mit

X = NH oder O,
 R⁴ = H oder C₁- bis C₂₀-Alkyl,
 R⁵ = C₁- C₂₀-Alkylen,
 R¹, R², R³ = unabhängig voneinander C₁- bis C₂₀-Alkyl,
 B^{n\ominus} = Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , $SO_4^{2\ominus}$, $CO_3^{2\ominus}$, $CH_3-OSO_3^\ominus$ oder $CH_3-CH_2-OSO_3^\ominus$ und
 n = 1 oder 2,

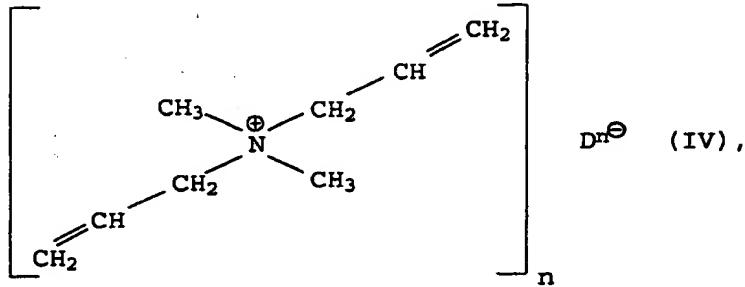
- Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



mit

15 R^1 bis R^6 = unabhängig voneinander H oder C₁- bis C₂₀-Alkyl, jedoch einer der Reste R^1 bis R^6 = -CH=CH₂,
 $C^{n\ominus}$ = Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , $SO_4^{2\ominus}$, $CO_3^{2\ominus}$, $CH_3-OSO_3^\ominus$ oder $CH_3-CH_2-OSO_3^\ominus$, und
 n = 1 oder 2,

20 Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



35 mit

$D^{n\ominus}$ = Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , $SO_4^{2\ominus}$, $CO_3^{2\ominus}$, $CH_3-OSO_3^\ominus$ oder $CH_3-CH_2-OSO_3^\ominus$ und
 n = 1 oder 2.

40 Für polyanionische Polyelektrolyte seien als ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisende Monomere beispielhaft aufgeführt:

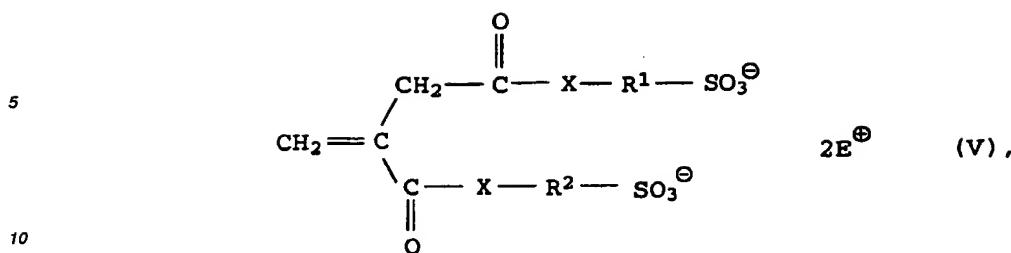
- Salze (insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze) von 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,

45

- Vinylsulfonsäure und ihre Salze (insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze),
- Verbindungen der allgemeinen Formel (V)

50

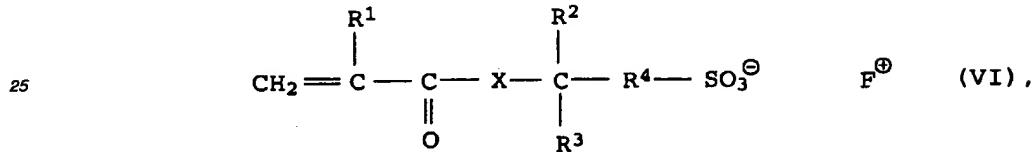
55



mit

15 R^1, R^2 = C₁- bis C₁₀-Alkylen,
 X = O oder NH und,
 E[⊕] = Alkalimetallion, NH₄[⊕] oder (Erdalkalimetallion)_{1/2}.

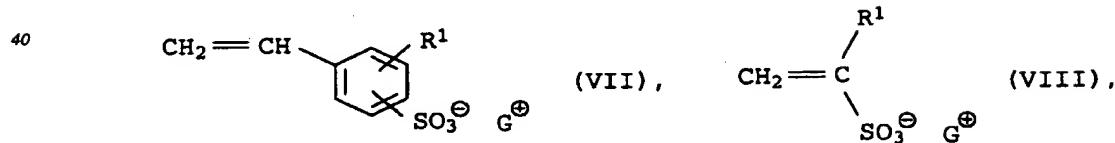
20 - Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



mit

30 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ = C₁- bis C₃-Alkyl,
 R⁴ = C₁- bis C₅-Alkylen,
 X = O oder NH und
 F[⊕] = Alkalimetallion, NH₄[⊕] oder (Erdalkalimetallion)_{1/2},

- Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) und (VIII)



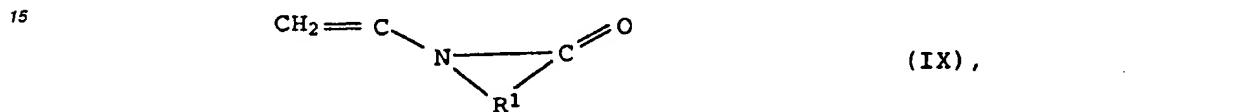
mit

50 R^1 = C₁- bis C₅-Alkyl,
 G[⊕] = Alkalimetallion, NH₄[⊕] oder (Erdalkalimetallion)_{1/2}.

Ganz allgemein sind Salze von Sulfonsäuregruppen aufweisenden, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Monomeren, besonders zur Herstellung polyanionischer Polyelektrolyte geeignet. Alkalimetallion steht insbesondere für Li[⊕], Na[⊕], K[⊕], Rb[⊕] und Cs[⊕]. Erdalkalimetallion steht vor allem für Ca²⁺ und Mg²⁺.

55 Als Comonomere der in wässrigem Medium ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisenden Monomeren kommen alle sonstigen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren in Betracht. Sie sollen nachfolgend als nichtionische Monomere bezeichnet werden. Dies sind z.B. Monomere wie Olefine (insbesondere C₃-bis C₁₂-Alkene), z.B. Ethylen oder Propylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, α-Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Alkan-carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpro-

pionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, häufig 1 bis 8 und meist 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäure-methyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl-, -tert.-butyl- und -2-ethylhexylester, Di-Ester aus bis zu 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Fumarsäure, Itaconsäure und Maleinsäure mit im allgemeinen 1 bis 12, häufig 1 bis 8 und meist 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester, die Nitrile und Amide der vorgenannten α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylnitril und Acrylamid sowie C₄-C₈-konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren. Geeignete Comonomere sind aber auch Vinylamide wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid, Hydroxyalkylacrylate und Hydroxyalkylmethacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxyalkylrest wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat, Polyethylenlykol(meth)acrylate mit 2 bis 50 Ethylenoxid-einheiten, Allylester von 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Alkancarbonsäuren sowie N-Vinylactame der allgemeinen Formel (IX)



20 mit R¹ = C₃- bis C₈-Alkylen.
Zweckmäßigerweise wird die radikalische Polymerisation zur Herstellung von erfundungsgemäß zu verwendenden Polyelektrolyten in Lösung durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen z.B. Wasser, Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder sonstige niedere Alkohole, aber auch andere organische Lösungsmittel in Betracht. Normalerweise wird in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln polymerisiert. In der Regel erfolgt die Polymerisation im Beisein von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren, an radikalbildenden Initiatoren. Die Polymerisationstemperatur beträgt häufig 40 bis 100°C.

Als radikalbildende Initiatoren können Peroxide wie z.B. Wasserstoffperoxid oder Peroxidischwefelsäure und ihre Salze (Alkalimetall- oder Ammoniumsalze), aber auch organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Dicyclohexyl-peroxidicarbonat, Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperpivalat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in Betracht. Selbstverständlich können auch Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid und 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) angewendet werden, oder Redoxinitiatorsysteme aus einem Peroxid und einem Reduktionsmittel wie Natriumformaldehydsulfoxylat. Die Wahl des Initiators richtet sich selbstredend u.a. nach der Polymerisationstemperatur. Das Molekulargewicht der Polyelektrolyte kann in an sich bekannter Weise durch Zugabe von das Molekulargewicht regelnden Substanzen gezielt eingestellt werden. Als Regler kommen insbesondere niedere Alkohole in Betracht (die gleichzeitig als Lösungsmittel fungieren können) - Als Regler für das Molekulargewicht können aber auch andere üblicherweise zu diesem Zweck eingesetzte Verbindungen wie Schwefelverbindungen, z.B. 2-Mercaptoethanol, Butylmercaptan, Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure, Thioessigsäure, Thiomilchsäure oder Halogenverbindungen wie Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt werden. In der Regel werden die zu polymerisierenden Monomeren dem Polymerisationsgefäß nach Maßgabe des Polymerisationsumsatzes, in der Regel im Lösungsmittel gelöst, kontinuierlich zugeführt. Durch Trocknung der resultierenden Polyelektrolytlösungen können die Polyelektrolyte im Prinzip isoliert werden. Im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens können aber auch die Polyelektrolytlösungen als solche eingesetzt werden.

Wesentlich im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens ist, daß die bei Zusatz eines polykationischen (polyanionischen) Polyelektrolyten zu einer anionisch (kationisch) stabilisierten wäßrigen Polymerisatdispersion üblicherweise eintretende Koagulation der Polymerisatdispersion umgangen wird. Dies gelingt dadurch, daß man nicht den Polyelektrolyten oder dessen Lösung in die wäßrige Polymerisatdispersion einröhrt, sondern umgekehrt vorgeht und die wäßrige Polymerisatdispersion in eine Lösung des Polyelektrolyten einröhrt (vgl. US-A 5 045 576, US-A 4 038 233, US-A 3 205 187 und EP-A 305 039). In der Regel ist es dabei erforderlich, daß die polyionische Gesamtladung der Polyelektrolytlösung die das entgegengesetzte Vorzeichen aufweisende Oberflächengesamtladung der Polymerisatpartikel in der wäßrigen Polymerisatdispersion mehr als zu neutralisieren vermag.

Eigene elektrophoretische Untersuchungen weisen aus, daß die Polyanionen (Polykationen) der Polyelektrolytlösung an einer kationischen (anionischen) Polymerisatteilchenoberfläche elektroadsorbieren und bei polyionischem Gesamtladungsüberschuß eine Ladungsumkehr der Polymerisatteilchenoberfläche bedingen. D.h., im Unterschied zu den konventionellen Trocknungshilfsmitteln des Standes der Technik läßt sich gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren bereits im Zustand der dispersen Verteilung im wäßrigen Medium um die anionisch (kationisch) stabilisierten Polymerisatteilchen eine zweite, polykationische (polyanionische) Schutzschicht aufziehen, die bei Trocknung der wäßrigen Polymerisatdispersion einer irreversiblen Sekundärteilchenbildung entgegenwirkt und insbesondere infolge ihrer Wasserlöslichkeit nahezu perfekte Redispergierbarkeit in wäßrigem Medium bedingt. Durch mehrfaches aufeinanderfol-

gendes Umladen, unter Anwendung von Polionen mit in der Umladungsabfolge alternierenden Vorzeichen ihrer ionischen Ladung, lassen sich in entsprechender Weise Schutzschichten der unterschiedlichsten Dicke erzeugen. Durch abschließende Anwendung der Verfahrensweise der JP-A 7/53728 (Aufbringen feinteiliger unlöslicher anorganischer Partikel auf die Polymerisatteilchenoberfläche) lassen sich bei abschließender Trocknung Polymerisatpulver erhalten, die gleichzeitig sowohl in hervorragender Weise in wäßrigem Medium redispersierbar als auch blockfest sind.

Durch elektrophoretische Untersuchung läßt sich die Ladungsumkehr auf der Polymerisatteilchenoberfläche detailliert verfolgen. Die Redispersierbarkeit ist in der Regel dann optimiert, wenn bezogen auf das dispergierte Polymerisat soviel an Polyelektrolyt zugesetzt wurde, daß die Ladungsumkehr auf der Polymerisatteilchenoberfläche gerade ihr Maximum erreicht.

In der Regel wird die erfindungsgemäße Trocknung durch Sprühtröcknung der wäßrigen Polymerisatdispersion bei einer Eingangstemperatur T_E des Warmluftstroms von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, und einer Ausgangstemperatur T_A des Warmluftstroms von 30 bis 90°C, vorzugsweise 50 bis 70°C durchgeführt. Das Versprühen der wäßrigen Polymerisatdispersion im Warmluftstrom kann dabei z.B. mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der Polymerisatpulver erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklen oder Filterabscheidern. Die versprühte wäßrige Polymerisatdispersion und der Warmluftstrom werden vorzugsweise parallel geführt.

Vor diesem Hintergrund besteht eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in der Verwendung solcher Polyelektrolyte als Trocknungshilfsmittel, zu deren Herstellung nichtionische Monomere einpolymerisiert werden, deren Homopolymerisate bei hohem Molekulargewicht eine Glasübergangstemperatur (midpoint temperature, ASTM D 3418-82) oberhalb von 50°C aufweisen.

Wie bereits erwähnt, kann sich das relative Molekulargewicht der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyelektrolyte über einen weiten Bereich erstrecken. Ein Maß für das mittlere Molekulargewicht eines Polyelektrolyten ist dessen K-Wert bei 25°C in wäßriger Lösung. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zur DIN 53 726 bestimmt wird. Er beinhaltet hier die Fließgeschwindigkeit des reinen Lösungsmittels relativ zur Fließgeschwindigkeit des eine definierte Menge Polyelektrolyt gelöst enthaltenden Lösungsmittels (vgl. auch Cellulosechemie, Vol. 13 (1932), S. 58-64, und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, S. 967-968). Ein hoher K-Wert entspricht dabei einem hohen mittleren Molekulargewicht.

Erfindungsgemäß geeignet sind z.B. solche Polyelektrolyte, deren K-Wert in 0,5 molarer wäßriger NaCl-Lösung als Lösungsmittel bei einem Polyelektrolytgehalt von 0,1 Gew.-% 20 bis 350, bevorzugt 30 bis 200 beträgt. Ferner sind solche Polyelektrolyte erfindungsgemäß geeignet, deren K-Wert in Wasser als Lösungsmittel bei einem Polyelektrolytgehalt von 1 Gew.-% 15 bis 150, bevorzugt 25 bis 120 beträgt.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Trocknungsverfahrens besteht darin, daß die Affinität zwischen Polymerisatteilchenoberfläche und Polyanion überwiegend auf elektrostatischer Wechselwirkung basiert. In entsprechender Weise ist das erfindungsgemäße Trocknungsverfahren im wesentlichen unabhängig von der chemischen Eigenart des dispergierten Polymerisats anwendbar. Dabei erweist es sich in der Regel als günstig, wenn die elektrischen Ladungsträger, die die disperse Verteilung der wäßrigen Polymerisatdispersion vorab des Polyelektrolytzusatzes mitstabilisieren, nicht nur physikalisch sondern auch chemisch an das dispergierte Polymerisat gebunden sind (z.B. chemische Bindung durch Ppropfung bei radikalischer wäßriger Emulsionspolymerisation auf ein kationisches oder anionisches Schutzkolloid).

Ein anderer Vorteil des erfindungsgemäßen Trocknungsverfahrens besteht darin, daß der zuzusetzende Polyelektrolyt nicht auf den Durchmesser der in der wäßrigen Polymerisatdispersion dispergierten Polymerisatteilchen maßgeschneidert werden muß. Ein Maß für den mittleren Polymerisatteilchendurchmesser ist die bei 25°C bestimmte Lichtdurchlässigkeit der wäßrigen Polymerisatdispersion (LD-Wert, bestimmt im auf einen Feststoffgehalt von 0,01 Gew.-% verdünnten Zustand der wäßrigen Polymerisatdispersion, relativ zu reinem Wasser unter Anwendung von weißem Licht und bei einer Schichtdicke von 2,5 cm).

Prinzipiell ist das erfindungsgemäße Verfahren sowohl zur Trocknung von wäßrigen ionisch stabilisierten Polymerisat-Primärdispersionen als auch zur Trocknung von wäßrigen ionisch stabilisierten Polymerisat-Sekundärdispersionen anwendbar.

Als besonders günstig erweist sich die erfindungsgemäße Verfahrensweise im Fall der Trocknung von wäßrigen Polymerisatdispersionen, deren Verfilmungen Glasübergangstemperaturen $\leq 50^\circ\text{C}$ oder $\leq 25^\circ\text{C}$ oder $\leq 0^\circ\text{C}$ beträgt. In der Regel wird die Glasübergangstemperatur der dispergierten Polymerisate $\geq -60^\circ\text{C}$ oder $\geq -40^\circ\text{C}$ oder $\geq -20^\circ\text{C}$ betragen.

D.h., das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich im Fall der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen, deren dispergiertes Polymerisat in radikalisch polymerisierter Form zu

- 70 bis 100 Gew.-% aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol,

oder

EP 0 770 640 A2

- 70 bis 100 Gew.-% aus Styrol und/oder Butadien,

oder

5 - 40 bis 100 Gew.-% aus Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid,

oder

- 40 bis 100 Gew.-% aus Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen

10

aufgebaut ist.

M.a.W. kommt das erfindungsgemäße Verfahren zur Trocknung ionisch mitstabilisierter wäßriger Polymerisatdispersionen in Betracht, deren dispergiertes Polymerisat in radikalisch polymerisierter Form aus wenigstens einer ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren wie

15 Olefine, z.B. Ethylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinyl- und Vinylidenhalogenide wie Vinyl- und Vinylidenchlorid, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrate, Vinyllaurat und Vinylstearat sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 9-11 (VEOVA X ist ein Handelsname der Firma Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden), Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyly-, -iso-butyly- und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylerster, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylnitril sowie C₄₋₈-konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren aufgebaut ist. Die

20 genannten Monomeren bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der einpolymerisierten Monomeren, normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. Monomere, die für sich polymerisiert üblicherweise Homopolymerisate ergeben, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, werden im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, miteinpolymerisiert.

25 Beispiele für derartige Monomere sind 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon. Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatdispersion erhöhen, werden in der Regel ebenfalls nur in untergeordneten Mengen, meist 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, miteinpolymerisiert. Normalerweise weisen derartige Monomere eine Epoxy-, Hydroxy-, N-

30 Methylol-, Carbonyl-Gruppe oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkyloamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind, zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenre-

35 ste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders geeignet sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen wiederum die Acryl- und Methacrylsäure vorzugsweise eingesetzt werden. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglycoldiacrylate und -dimethacrylate wie Ethylen-

40 glycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butylenglycoldiacrylat sowie Propylenglycoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C₁-C₈-Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxymethacrylat bzw. -methacrylat. Neben ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren können in untergeordneten Mengen,

45 üblicherweise 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, das Molekulargewicht regelnde Substanzen wie tert.-Dodecylmercaptan sowie 3-Mercaptotripropyltrimethoxysilan miteinpolymerisiert sein.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar im Fall von zu trocknenden wäßrigen Polymerisatdispersionen, deren in disperser Verteilung befindliches Polymerisat in radikalisch polymerisierter Form aus

55 A) 80 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Monomeren aus der Gruppe umfassend Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluole, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen, Butadien sowie Vinyl- und Allylester von 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanocarbonsäuren und

EP 0 770 640 A2

B) 0 bis 20 Gew.-% sonstigen, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren

aufgebaut ist. Mögliche Monomere A sind dabei z.B. n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat und Styrol.

Mögliche Monomere B sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Hydroxyethylacrylat, Hydroxymethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, quaternisiertes Vinylimidazol, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylate und Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylamide.

Als die disperse Verteilung stabilisierende Schutzkolloide und/oder Emulgatoren kommen z.B. alle diejenigen in Betracht, die in der DE-A 42 13 965 benannt sind. Desgleichen gilt für die Polymerisationsinitiatoren. Die Feststoffvolumenkonzentration der zu trocknenden wäßrigen Polymerisatdispersion wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Regel 10 bis 75, häufig 20 bis 65, meist 30 bis 50 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der wäßrigen Polymerisatdispersion, betragen.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung neben dem erfindungsgemäß als Trocknungshilfsmittel zu verwendenden Polyelektrolyten zusätzlich an sich bekannte Trocknungshilfsmittel (z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate, Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate, Homopolymerisate der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure etc.) mitverwendet werden können. Desgleichen gilt für Antibackmittel wie hochdisperse Kieselsäure, die häufig im Rahmen der Sprühtröcknung mitverwendet werden (in der Regel separat zugesetzt), um ein Zusammenbacken des Polymerisatpulvers bei der Lagerung zu verhindern.

Die bei Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierenden in wäßrigem Medium redispergierenden Polymerisatpulver eignen sich unter Zusatz von Wasser als Bindemittel in hydraulisch abbindenden Massen, Anstrichstoffen, Lacken, Klebstoffen, Beschichtungsmassen (insbesondere für Papier) und Kunstharzputzen, wie sie in der EP-A 629 650 beschrieben sind.

25 Ausführungsbeispiele

I. Herstellung von zu trocknenden anionisch stabilisierten wäßrigen Polymerisatdispersionen DA-DF

Allgemeine Herstellvorschrift:

30 Ein Gemisch aus

150 g Wasser
5,6 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad: 25), Emulgator,
35 0,48 g einer 35 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes des Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem
p-Isooctylphenol (EO-Grad: 25), Emulgator,
3,9 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Ameisensäure-Lösung,
1,7 g Natriumhydrogencarbonat, pH-Puffer, und
3,4 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Polyacrylamid-Lösung, Schutzkolloid,

40 wurde in ein Polymerisationsgefäß vorgelegt und auf 90°C erhitzt.

Anschließend wurden zu diesem Gemisch unter Aufrechterhaltung der 90°C zeitgleich beginnend, aber räumlich getrennt, ein Zulauf 1 (innerhalb von 2 h) und ein Zulauf 2 (innerhalb von 2,5 h) kontinuierlich zudosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 120 min. bei 90°C gerührt und anschließend auf 60°C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 1,1 g tert.-Butylhydroperoxid in 5,5 g Wasser wurde unter Beibehalt der 60°C innerhalb von 1 h eine Lösung von 0,6 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 15 g Wasser kontinuierlich zugeführt und danach noch 0,5 h bei 60°C gerührt. 15 min. nach beendetem Röhren wurde auf 25°C abgekühlt und mit 3,5 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Ammoniak-Lösung neutralisiert. Schließlich wurde über ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm filtriert. Nach der Filtration wurden der Feststoffgehalt, der LD-Wert und der pH-Wert des wäßrigen Dispergiermediums (Glaselektrode) bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

Zulauf 1: eine wäßrige Emulsion aus

55 560 g Monomerengemisch A bis F,
8,4 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung von ethoxyliertem p-Isooctylphenol (EO-Grad: 25), Emulgator,
11,5 g einer 35 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes des Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem p-Isooctylphenol (EO-Grad: 25), Emulgator, und
162,9 g Wasser.

EP 0 770 640 A2

Zulauf 2:

3,3 g Natriumperoxodisulfat gelöst in
90 g Wasser.

5

Die Zusammensetzung der Monomerengemische A bis F weist ebenfalls die Tabelle 1 aus.

10

Tabelle 1

Resultierende Dispersion	Monomerengemischzusammensetzung	Feststoffgehalt (Gew.-%)	LD-Wert	pH-Wert	Fox Tg (°C)
DA	219,2 g n-BA; 252,0 g S; 11,2 g AM; 5,6 g MAM;	55,3	8	8,7	7
DB	347,2 g n-BA; 196,0 g S; 11,2 g AM; 5,6 g MAM;	55,6	9	8,2	-6
DC	403,2 g EHA; 140,0 g S; 11,2 g AM; 5,6 g MAS;	54,9	12	8,7	-28
DD	291,2 g n-BA; 252 g S; 11,2 g AM; 5,6 g MAS;	56,0	5	5,1	8
DE	291,2 g n-BA; 252 g S; 11,2 g AM; 5,6 g AS;	56,0	5	5,1	8
DF	291,2 g n-BA; 292 g S; 11,2 g MAM; 5,6 g AS;	55,4	17	4,8	6

n-BA = n-Butylacrylat; AM = Acrylamid; EHA = 2-Ethylhexylacrylat;
AS = Acrylsäure; MAM = Methacrylamid; MAS = Methacrylsäure; S = Styrol;

35

40

45

50

55

Tg^{Fox} (°C) = Nach der Beziehung von Fox berechnete Glas-
 5 übergangstemperatur des dispergierten Poly-
 merisats. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys.
 Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns
 10 Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 19,
 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1980),
 S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstempe-
 ratur von Mischpolymerisaten in guter Nährung

$$\frac{1}{Tg} = \frac{X^1}{Tg^1} + \frac{X^2}{Tg^2} + \dots + \frac{X^n}{Tg^n},$$

wobei X¹, X², ..., Xⁿ die Massenbrüche 1, 2,
 20 ..., n und Tg¹, Tg², ..., Tgⁿ die Glas-
 übergangstemperaturen der jeweils nur aus
 einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten
 25 Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere
 sind z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of
 Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21
 (1992) S. 169 bekannt.

30 II. Herstellung von zu trocknenden anionisch stabilisierten wäßrigen Polymerisatdispersionen DG - DK

DG: Ein Gemisch aus

35 600 g Wasser,
 14 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten Talgfettalkohols (EO-Grad: 18), Emulgator,
 9,8 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Ameisensäurelösung
 4,2 g Natriumhydrogencarbonat, pH-Puffer, und
 5 Gew.-% eines Zulauf 1

40 wurde in ein Polymerisationsgefäß vorgelegt, auf 90°C erhitzt und anschließend mit 10 Gew.-% des Zulauf 2 ver-
 setzt. 15 min. danach wurden dem Gemisch unter Aufrechterhaltung der 90°C zeitgleich beginnend, jedoch räum-
 lich getrennt, die Restmenge des Zulauf 1 (innerhalb von 2 h) und die Restmenge des Zulauf 2 (innerhalb von 2,5
 45 h) kontinuierlich zugeführt. Danach wurde das Reaktionsgemisch unter Röhren noch 2 h bei 90°C gehalten und
 danach auf 60°C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 2,8 g tert.-Butylhydroperoxid in 16,2 g Wasser wurde
 50 unter Beibehalt der 60°C innerhalb von 1 h noch eine Lösung von 2,8 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 15 g Was-
 ser kontinuierlich ins Polymerisationsgefäß zugeführt und danach noch 0,5 h bei 60°C gerührt. 15 min. später
 wurde auf 25°C abgekühlt und durch Zugabe von 56 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung neu-
 tralisiert. Nach Filtration über ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm wurde eine wäßrige Polymerisatdisper-
 sion DG mit einem Feststoffgehalt von 49,3 Gew.-%, einem LD-Wert von 5 und einem pH-Wert ihres wäßrigen
 Dispergiermediums von 8,6 erhalten. Tg^{Fox} = 5°C.

Zulauf 1: eine wäßrige Emulsion aus

55 770 g n-Butylacrylat,
 588 g Styrol,
 42 g Methacrylsäure,
 63 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung von ethoxyliertem Talgfettalkohol (EO-Grad: 18), Emulgator,
 98 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes des Schwefelsäurehalbesters von ethoxylier-

EP 0 770 640 A2

tem Talgfettalkohol (EO-Grad: 30), Emulgator,

33,6 g einer 5 gew.-%igen wäßrigen Lösung einer Hydroxyethylcellulose (Brookfield-Viskosität bei 25°C und einem Feststoffgehalt von 5 Gew.-% = 150 cps), Schutzkolloid und

313 g Wasser.

5

Zulauf 2:

4,2 g Natriumperoxodisulfat gelöst in
300 g Wasser.

10

DH: Ein Gemisch aus

450 g Wasser,

16,0 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad: 25), Emulgator,

15 1,4 g einer 35 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes des Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem p-Isooctylphenol (EO-Grad: 25), Emulgator,

11,2 g einer 10 gew.-%igen Ameisensäure-Lösung und

4,8 g Natriumhydrogencarbonat, pH-Puffer,

20 wurde in ein Polymerisationsgefäß vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden dem Polymerisationsgefäß unter Aufrechterhaltung der 90°C zeitgleich beginnend, aber räumlich getrennt, ein Zulauf 1 (innerhalb von 2 h) und ein Zulauf 2 (innerhalb von 25 h) kontinuierlich zugeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 120 min bei 90°C gerührt und danach auf 60°C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 3,2 g tert.-Butylhydroperoxid in 16,4 g Wasser wurde unter Beibehalt der 60°C dem Polymerisationsgefäß innerhalb von 1 h eine Lösung von 3,2 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 15 g Wasser kontinuierlich zugeführt und danach noch 0,5 h bei 60°C gerührt. 15 min später wurde auf 25°C abgekühlt. Nach Filtration über ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm wurde eine wäßrige Polymerisatdispersion DH mit einem Feststoffgehalt von 55,8 Gew.-%, einem LD-Wert von 18 und einem pH-Wert des wäßrigen Dispergiermediums von 3,5 erhalten. $T_g^{Fox} = 6^\circ\text{C}$.

30

Zulauf 1: eine wäßrige Emulsion aus

832 g n-Butylacrylat,

720 g Styrol,

35 32 g Hydroxyethylacrylat,

16 g Methacrylsäure,

24,0 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad: 25), Emulgator,

32,9 g einer 35 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes des Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem p-Isooctylphenol (EO-Grad: 25), Emulgator, und

40

442 g Wasser.

Zulauf 2:

45 9,3 g Natriumperoxodisulfat gelöst in
300 g Wasser.

DI: Ein Gemisch aus

150 g Wasser,

50 5,6 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung von ethoxyliertem Talgfettalkohol (EO-Grad: 18), Emulgator,

3,9 g einer 10 gew.-%igen Ameisensäure-Lösung,

1,7 g Natriumhydrogencarbonat, pH-Puffer, und

3,4 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Polyacrylamids, Schutzkolloid,

55

wurde in ein Polymerisatgefäß vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden dem Polymerisationsgefäß unter Aufrechterhaltung der 90°C zeitgleich beginnend, aber räumlich getrennt, ein Zulauf 1 (innerhalb von 2 h) und ein Zulauf 2 (innerhalb von 2,5 h) kontinuierlich zugeführt. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 120 min bei 90°C gerührt und anschließend auf 60°C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 1,1 g tert.-Butylhydroperoxid in 5,5 g Wasser wurde dem Polymerisationsgefäß unter Beibehalt der 60°C innerhalb von 1 h eine Lösung von 1,1

EP 0 770 640 A2

g Natriumformaldehydsulfoxylat in 5 g Wasser zugegeben und anschließend das Reaktionsgemisch noch 0,5 h bei 60°C gerührt. 15 min später wurde auf 25°C abgekühlt. Nach Filtration über ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm wurde eine wäßrige Polymerisatdispersion DI mit einem Feststoffgehalt von 55,1 Gew.-%, einem LD-Wert von 15 und einem pH-Wert ihres wäßrigen Dispergiermediums von 7,6 erhalten. $T_g^{Fox} = 5^\circ\text{C}$.

5

Zulauf 1: eine wäßrige Emulsion aus

10

291,2 g n-Butylacrylat,
252,0 g Styrol,
16,8 g Methacrylamid,
19,6 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes des Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem Talgfettalkohol (EO-Grad: 30), Emulgator, und
156,2 g Wasser.

15

Zulauf 2: eine Lösung von

20

3,2 g Natriumperoxodisulfat in
100 g Wasser.

25

DK: Wie DI, die Monomeren in Zulauf 1 bestanden jedoch aus

347,2 g n-Butylacrylat,
196,0 g Styrol und
16,8 g Methacrylamid.

30

Nach Filtration über ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm wurde eine wäßrige Polymerisatdispersion DK mit einem Feststoffgehalt von 55,7 Gew.-%, einem LD-Wert von 47 und einem pH-Wert ihres wäßrigen Dispergiermediums von 5,9 erhalten. $T_g^{Fox} = -8^\circ\text{C}$.

III. Herstellung von wäßrigen Lösungen von polykationischen Polyelektrolyten PI bis PIX

PI: Ein Gemisch aus

627 g Wasser und

35

10 Gew.-% Zulauf 1

wurde in ein Polymerisationsgefäß vorgelegt, auf 70°C erhitzt und mit jeweils 10 Gew.-% der Zuläufe 2 und 3 versetzt. 5 min später wurden unter Aufrechterhaltung der 70°C zeitgleich beginnend, aber räumlich getrennt, die Restmengen von Zulauf 1 (innerhalb von 1 h), Zulauf 2 (innerhalb von 1,5 h) und Zulauf 3 (innerhalb von 1,5 h) dem Polymerisationsgefäß kontinuierlich zugeführt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 120 min bei 70°C gerührt und sodann auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen 250-µm-Filter filtriert. Es wurde eine klare Lösung mit einem Feststoffgehalt von 19,8 Gew.-% und einem pH-Wert von 9,0 erhalten. K-Wert (1 Gew.-% in Wasser) = 93.

Zulauf 1:

45

196 g N-Vinylpyrrolidon und
4 g Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid;

Zulauf 2:

50

4 g tert.-Butylhydroperoxid gelöst in
101,7 g Wasser;

Zulauf 3:

55

3,2 g Natriumformaldehydsulfoxylat gelöst in
100 g Wasser.

PII: Wie PI, Zulauf 1 bestand jedoch aus 192 g N-Vinylpyrrolidon und 8 g Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid. Die resultierende klare Lösung wies einen Feststoffgehalt von 19,7 Gew.-% und einen pH-Wert

EP 0 770 640 A2

von 9,4 auf. K-Wert (1-Gew.-% in Wasser) = 92.

5 PIII: Wie in Beispiel 13 der EP-B 246 580 wurden in einem Polymerisationsgefäß 196 g Wasser, 106 ml Zulauf 1 und 5 ml Zulauf 2 vorgelegt und auf 65°C erwärmt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung der 65°C die Restmenge von Zulauf 1 (innerhalb von 5 h) und die Restmenge an Zulauf 2 (innerhalb von 7 h) zeitgleich beginnend dem Polymerisationsgefäß kontinuierlich zugeführt und nach beendeter Zufuhr noch 1 h bei 65°C gerührt. Es wurde eine klare Lösung erhalten, K-Wert (1 Gew.-% in Wasser) = 71.

10 Zulauf 1:

120 g 3-Methyl-1-vinyl-imidazoliummethylsulfat,
280 g Vinylpyrrolidon,
250 g Wasser und
15 0,3 g 2-Mercaptoethanol, wobei der pH-Wert der wäßrigen Lösung mit konz. wäßr. Ammoniak auf 7,5 eingestellt wurde;

20 Zulauf 2:

2,4 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid gelöst in
75 g Wasser.

PIV: Wie PIII: Zulauf 1 bestand jedoch aus

25 120 g 3-Methyl-1-vinyl-imidazoliumchlorid,
280 g Vinylpyrrolidon,
250 g Wasser und
1 g 2-Mercaptoethanol, wobei der pH-Wert der wäßrigen Lösung mit konz. wäßr. Ammoniak auf 7,5 eingestellt wurde.

30 Es wurde eine klare Lösung erhalten. K-Wert (1 Gew.-% in Wasser) = 78, K-Wert (0,5 M wäßrige NaCl-Lösung) = 40.

PV: Wie PIII: Zulauf 1 bestand jedoch aus

35 200 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid,
200 g Vinylpyrrolidon,
250 g Wasser und
40 1 g 2-Mercaptoethanol, wobei der pH-Wert mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt wurde;

45 Es wurde eine klare Lösung erhalten. K-Wert (1 Gew.-% in Wasser) = 84.

PVI: In einem Polymerisationsgefäß mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden 600 g Wasser vorgelegt und unter Röhren im Stickstoffstrom auf 65°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden ein Zulauf 1 (während 4 h) und ein Zulauf 2 (während 5 h) zeitgleich beginnend unter Aufrechterhaltung der 65°C dem Polymerisationsgefäß kontinuierlich zugeführt. Anschließend wurde noch 2 h bei 65°C gerührt. Es wurde eine klare Lösung erhalten. K-Wert (1 Gew.-% in Wasser) = 91, K-Wert (0,5 M wäßrige NaCl-Lösung) = 56.

50 Zulauf 1:

55 86 g 3-Methyl-1-vinylimidazolium-methylsulfat,
300 g N-Vinylpyrrolidon,
400 g N-Vinylcaprolactam und
500 g Wasser.

Zulauf 2:

EP 0 770 640 A2

3,2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid gelöst in 100 g Wasser.

PVII: Wie PVI, jedoch wird der gesamte Zulauf 1 in die Vorlage gegeben und der Zulauf 2 wird innerhalb von 4 h kontinuierlich zugeführt.

5 Es wurde eine klare Lösung erhalten. K-Wert (1 Gew.-% in Wasser) = 85, K-Wert (0,5 M wäßrige NaCl-Lösung) = 41.

PVIII: Wie bei PVI, die Polymerisationstemperatur betrug jedoch 80°C und Zulauf 2 bestand aus 2,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 140 g Methanol. Das Methanol wurde nach beendeter Polymerisation destillativ abgetrennt.

10 K-Wert (1 Gew.-% in Wasser) = 77, K-Wert (0,5 M wäßrige NaCl-Lösung) = 34.

PIX: Wie PIII, Zulauf 1 bestand jedoch aus

15 380 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid,
20 g Vinylpyrrolidon,
250 g Wasser und
1 g 2-Mercaptoethanol, wobei der pH-Wert der wäßrigen Lösung mit konz. wäßr. Ammoniak auf 7,5 eingestellt wurde.

20 IV. Sprühtrocknung der wäßrigen Polymerisatdispersionen DA bis DK nach Zusatz von wäßrigen Polyelektrolytlösungen PI bis PIX und Vergleichsversuch

Zunächst wurde die jeweilige wäßrige Polymerisatdispersion DA bis DK auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% 25 die jeweilige wäßrige Polyelektrolytlösung PI bis PIX auf einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% verdünnt. Als Vergleichstrocknungshilfsmittel VP wurde nach Bsp. 1 der EP-A 576 844 eine wäßrige 25 gew.-%ige Poly-N-Vinylpyrrolidonlösung erzeugt. Dann wurden auf einmal und unter kräftigem Rühren so viel der jeweiligen wäßrigen Polymerisatdispersion in die wäßrige Trocknungshilfsmittellösung gegeben, bis ein Gesamtfeststoffgehalt von 35 Gew.-% resultierte.

Die Sprühtrocknung der wäßrigen Gemische erfolgte in einem Minor-Labortrockner der Fa. GEA Wiegand GmbH (Geschäftsbereich Niro), DE, mit Zweistoffdüsen (Durchmesser der Düse 0,8 bis 2 mm) - oder Scheibenzerstäubung bei einer Turm-Eingangstemperatur von 130°C und einer -Ausgangstemperatur von 60°C (Leistung: ca. 2 kg Sprühspeise/h). Als Anti-Blockmittel wurden gleichzeitig mit der Sprühspeise ca. 2,5 Gew.-% (bezogen auf feste Polymerisat-Mischung) einer feinteiligen Kieselsäure (mittlerer Korngrößtdurchmesser: 25 µm) in die Trocknungskammer zudosiert.

35 Zur Überprüfung der Redispergierbarkeit der erhaltenen Polymerisatpulver wurde wie folgt vorgegangen:
In eine Glasflasche wurden 90 g Wasser eingewogen und bei 25°C mit 10 g Polymerisatpulver versetzt. Das Gemisch wurde mit einem Ultra-Turrax 1 der Fa. Janke & Kunkel, IKA-Labortechnik, Staufen DE, 1 min bei 9500 U/min gerührt und in einen Meßzylinder gefüllt. Anschließend wurde der mit einem Kunststoffstopfen verschlossene Meßzylinder bei 25°C 72 h unbewegt gelagert. Danach wurde die Redispergierung gut geschüttelt und über ein 72-µm-Sieb filtriert. Das den Filterkuchen enthaltende Sieb wurde bei 80°C 12 h im Trockenschrank gelagert und anschließend durch 40 Wägung der prozentuale Gewichtsanteil des getrockneten Koagulats, bezogen auf eingesetzte Pulvermenge (10 g), bestimmt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 2. Tabelle 2 weist auch aus, wieviel Trocknungshilfsmittel, in Gew.-% und bezogen auf dispergiertes Polymerisat, zugesetzt worden sind (trocken gerechnet).

45

50

55

Tabelle 2

Sprühgetrocknetes Gemisch				
Dispersion	Sprühhilfsmittel	Zerstäubung	Koagulat	
DA	PIII	15 Gew.-%	Düse 1,5	1,2 Gew.-%
DA	PVIII	15 Gew.-%	Düse 1,5	0,8 Gew.-%
DA	PVII	15 Gew.-%	Düse 1,5	1,0 Gew.-%
DA	PVI	15 Gew.-%	Düse 1,5	2,2 Gew.-%
DA	PIV	5 Gew.-%	Düse 0,8	0,6 Gew.-%
DA	PIV	10 Gew.-%	Düse 0,8	0,4 Gew.-%
DA	PIV	15 Gew.-%	Düse 1,5	0,5 Gew.-%
DA	PV	15 Gew.-%	Düse 1,3	0,3 Gew.-%
DA	PIX	15 Gew.-%	Düse 1,3	0,7 Gew.-%
DB	PIV	15 Gew.-%	Düse 1,3	0,8 Gew.-%
DC	PIV	15 Gew.-%	Düse 1,3	0,8 Gew.-%
DD	PIV	15 Gew.-%	Düse 0,8	0,4 Gew.-%
DD	PI	10 Gew.-%	Scheibe	1,0 Gew.-%
DD	PII	10 Gew.-%	Scheibe	0,9 Gew.-%
DE	PIV	15 Gew.-%	Düse 0,8	0,5 Gew.-%
DF	PIV	15 Gew.-%	Düse 0,8	0,2 Gew.-%
DG	PIV	15 Gew.-%	Düse 0,8	0,9 Gew.-%
DG	PI	10 Gew.-%	Scheibe	1,0 Gew.-%
DG	PII	10 Gew.-%	Scheibe	1,1 Gew.-%
DH	PIV	15 Gew.-%	Düse 0,8	2,0 Gew.-%
DI	PIV	15 Gew.-%	Düse 2,0	0,2 Gew.-%
DK	PIV	15 Gew.-%	Düse 1,5	0,5 Gew.-%
DA	VP	15 Gew.-%	Düse 1,5	4,0 Gew.-%

*) Die Zahl hinter Düse gibt deren Durchmesser in mm an.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisatpulver durch Trocknung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, deren in wäßrigem Medium dispergierte Polymerisatteilchen eine positive oder eine negative elektrische Oberflächenladung aufweisen, unter Zusatz von Trocknungshilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der zu trocknenden wäßrigen Polymerisatdispersion als ein Trocknungshilfsmittel ein Polyelektrolyt zugesetzt wird, der in seiner in ein Polyon und Gegenionen dissoziierten Form im wäßrigen Dispergiermedium löslich ist, wobei die elektrische Ladung des Polyions zur elektrischen Oberflächenladung der dispergierten Polymerisatteilchen entgegengesetzt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Polymerisatteilchen eine positive Oberflächenladung aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Polymerisatteilchen eine negative Oberflächenladung aufweisen.

EP 0 770 640 A2

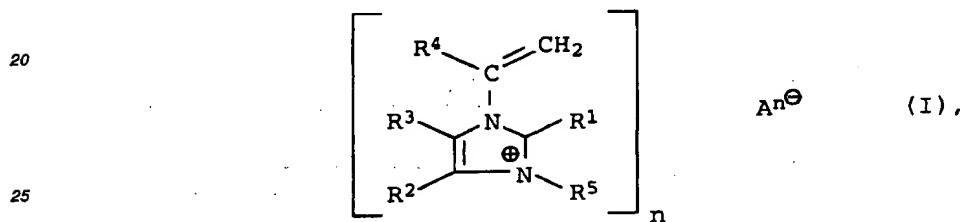
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polyelektrolyten 1000 bis $3 \cdot 10^6$ beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyion des verwendeten Polyelektrolyten ein organisches Polymer ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des verwendeten Polyelektrolyten in Wasser bei 25°C und 1 atm $\geq 1 \text{ g pro } 100 \text{ g Wasser}$ beträgt.

10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt durch radikalische Polymerisation von wenigstens einer ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren erhältlich ist, die wenigstens ein Monomer umfassen, das in wäßrigem Medium ionisch dissoziierbare Gruppen aufweist.

15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



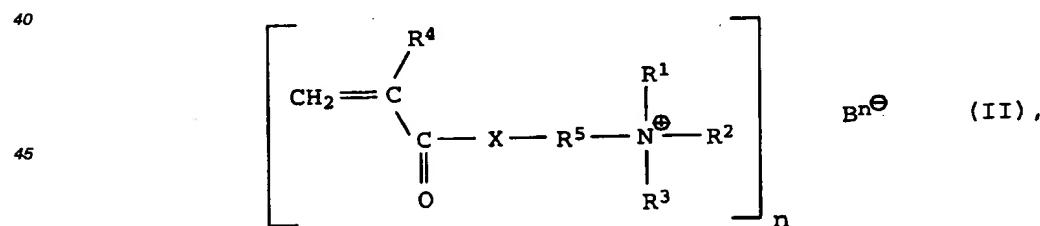
mit

30

$A^{nθ}$ = Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , $\text{SO}_4^{2θ}$, $\text{CO}_3^{2θ}$ oder $\text{CH}_3\text{-OSO}_3^\ominus$ oder $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OSO}_3^\ominus$,
 R¹ bis R⁵ = unabhängig voneinander C₁- bis C₂₀-Alkyl, Benzyl oder H und
 n = 1 oder 2,

35 einpolymerisiert enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



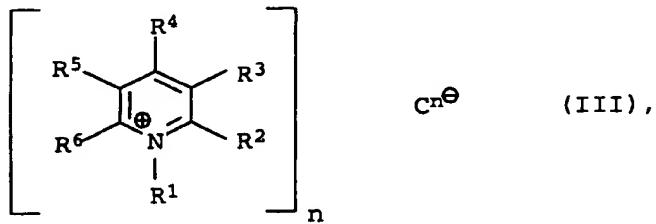
50 mit

55

X = NH oder O,
 R⁴ = H oder C₁- bis C₂₀-Alkyl,
 R⁵ = C₁- C₂₀-Alkylen,
 R¹, R², R³ = unabhängig voneinander C₁- bis C₂₀-Alkyl,
 B^{nθ} = Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , $\text{SO}_4^{2θ}$, $\text{CO}_3^{2θ}$, $\text{CH}_3\text{-OSO}_3^\ominus$ oder $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OSO}_3^\ominus$, und
 n = 1 oder 2,

einpolymerisiert enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in
wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel
5 (III)

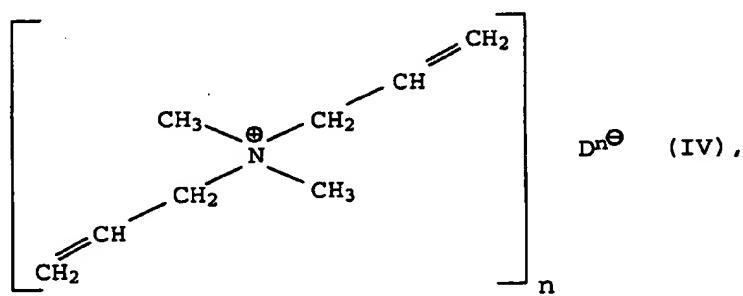


mit

20 R^1 bis R^6 = unabhängig voneinander H oder C₁- bis C₂₀-Alkyl, jedoch einer der Reste R^1 bis R^6 = -CH=CH₂,
 $C^{n\Theta}$ = Cl^Θ, Br^Θ, J^Θ, SO₄^{2Θ}, CO₃^{2Θ}, CH₃-OSO₃^Θ oder CH₃-CH₂-OSO₃^Θ, und
n = 1 oder 2,

25 einpolymerisiert enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in
wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel
30 (IV)



mit

45 $D^{n\Theta}$ = Cl^Θ, Br^Θ, J^Θ, SO₄^{2Θ}, CO₃^{2Θ}, CH₃-OSO₃^Θ oder CH₃-CH₂-OSO₃^Θ und
n = 1 oder 2,

einpolymerisiert enthält.

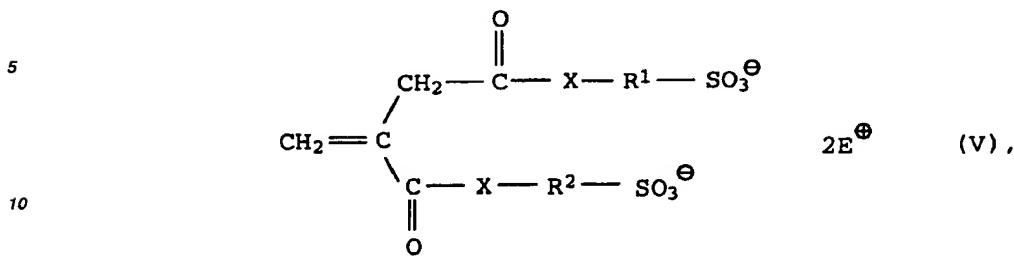
50 12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in
wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres ein Salz einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden
 α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält.

55 13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in
wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres Vinylsulfonsäure und/oder eines ihrer Salze
einpolymerisiert enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in

EP 0 770 640 A2

wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel (V)

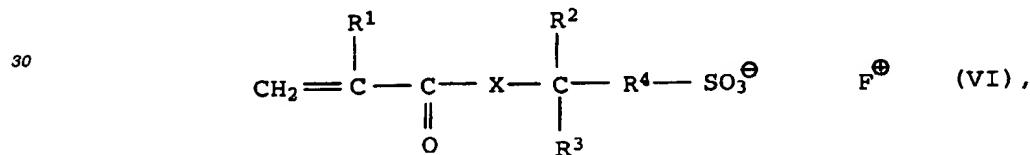


15 mit

20 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_1\text{- bis C}_{10}\text{-Alkylen},$
 $\text{X} = \text{O oder NH und},$
 $\text{E}^\oplus = \text{Alkalimetallion, } \text{NH}_4^\oplus \text{ oder (Erdalkalimetallion)}_{1/2},$

einpolymerisiert enthält.

25 15. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in
wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel
(VI)

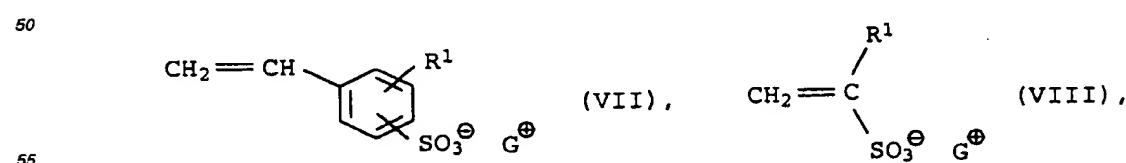


mit

40 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{C}_1\text{- bis C}_3\text{-Alkyl},$
 $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{- bis C}_5\text{-Alkylen},$
 $\text{X} = \text{O oder NH und}$
 $\text{F}^\oplus = \text{Alkalimetallion, } \text{NH}_4^\oplus \text{ oder (Erdalkalimetallion)}_{1/2},$

einpolymerisiert enthält.

45 16. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Polyelektrolyt als wenigstens ein in
wäßrigem Medium dissoziierbare Gruppen aufweisendes Monomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel
(VII) und/oder (VIII)



mit

EP 0 770 640 A2

R¹ = C₁- bis C₅-Alkyl,
G[⊕] = Alkalimetallion, NH₄[⊕] oder (Erdalkalimetallion)_{1/2},

einpolymerisiert enthält.

5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyelektrolyt 5 bis 100 % seines Gewichtes wenigstens eines in wäßrigem Medium ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthält.

10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyelektrolyt 20 bis 100 % seines Gewichtes wenigstens eines in wäßrigem Medium ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthält.

15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyelektrolyt 40 bis 100 % seines Gewichtes wenigstens eines in wäßrigem Medium ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthält.

20 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das in der wäßrigen Polymerisatdispersion dispergierte Polymerisat zu 70 bis 100 Gew.-% aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol in radikalisch polymerisierter Form aufgebaut ist.

25 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das in der wäßrigen Polymerisatdispersion dispergierte Polymerisat zu 70 bis 100 Gew.-% aus Styrol und/oder Butadien in radikalisch polymerisierter Form aufgebaut ist.

30 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das in der wäßrigen Polymerisatdispersion dispergierte Polymerisat zu 40 bis 100 Gew.-% aus Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid in radikalisch polymerisierter Form aufgebaut ist.

35 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das in der wäßrigen Polymerisatdispersion dispergierte Polymerisat zu 40 bis 100 Gew.-% aus Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen in radikalisch polymerisierter Form aufgebaut ist.

40 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des in der wäßrigen Polymerisatdispersion dispergierten Polymerisats ≤ 50°C beträgt.

45 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des in der wäßrigen Polymerisatdispersion dispergierten Polymerisats ≤ 25°C beträgt.

50 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung nach dem Verfahren der Sprühtröcknung erfolgt.

55 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Eingangstemperatur des Warmluftstroms 100 bis 200°C und die Ausgangstemperatur des Warmluftstroms 30 bis 90°C beträgt.

28. Polymerisatpulver, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 27.

29. Polymerisatpulver, enthaltend kugelförmige Polymerisatteilchen mit einer positiven oder mit einer negativen elektrischen Oberflächenladung und einen Polyelektrolyten, dessen Polyion eine zur elektrischen Oberflächenladung der kugelförmigen Polymerisatteilchen entgegengesetzte elektrische Ladung aufweist.

30. Verwendung von Polymerisatpulver gemäß Anspruch 28 oder 29 unter Zusatz von Wasser als Bindemittel in hydraulisch abbindenden Massen, Anstrichstoffen, Lacken, Klebstoffen, Beschichtungsmassen und Kunstharzputzen.

31. Verwendung eines Polyelektrolyten als Hilfsmittel bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen, deren dispergierte Polymerisatteilchen eine positive oder eine negative elektrische Oberflächenladung aufweisen, wobei die Ladung des Polyions des Polyelektrolyten zur Oberflächenladung der dispergierten Polymerisatteilchen entgegengesetzt ist.

EP 0 770 640 A2

32. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, deren dispergierte Polymerisatteilchen eine positive oder eine negative elektrische Oberflächenladung aufweisen, nach Zusatz eines Polyelektrolyten mit einem zur Oberflächenladung der dispergierten Polymerisatteilchen entgegengesetzt geladenen Polyion, zur Herstellung eines redispersierbaren Polymerisatpulvers.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55